

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

02.10.02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 3月26日

REC'D 29 NOV 2002

WIPO. PCT

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-085737

[ST.10/C]:

[JP2002-085737]

出 願 人
Applicant(s):

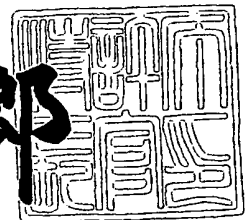
科学技術振興事業団

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2002年11月12日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2002-3088973

【書類名】 特許願

【特記事項】 特許法第30条第1項の規定の適用を受けようとする特
許出願

【整理番号】 P140041

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C01G 1/02
C01B 13/32

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市相模大野4-2-3-1201

【氏名】 堂免 一成

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県大和市上草柳1-7-35 近藤方

【氏名】 野村 淳子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都町田市つくし野2-10-31

【氏名】 リ ビョンジン

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代表者】 沖村 憲樹

【代理人】

【識別番号】 100110168

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮本 晴視

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066992

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規なテンプレート除去法によりコントロールされた細孔を持つマイクロメソポーラス金属酸化物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機溶媒に高分子界面活性剤を溶解した溶液に、遷移金属酸化物の前駆体である遷移金属塩または／および金属アルコキシドを加え溶解させ、該遷移金属の塩または／および金属アルコキシドを加水分解、ポリマー化および自己組織化したゾル溶液とし、前記ゾル溶液から組織の安定化したゲルを得、前記安定化したゲルを室温の水またはアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属イオンを添加した水により前記高分子界面活性剤を取り除いて平均細孔が2 nm以下1 nm以上のマイクロメソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物を製造する方法。

【請求項2】 高分子界面活性剤がポリアルキレンオキサイドブロックコポリマー骨格を有するノニオンであることを請求項1に記載のメソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物を製造する方法。

【請求項3】 安定化したゲルを得る工程が、ゾル溶液を酸素ガス存在中において35℃～60℃で熟成してゲル化したゲルを、更に酸素ガス存在中において60℃～140℃で12時間～48時間行う第2熟成を含むものであることを特徴とする請求項1または2に記載のメソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物を製造する方法。

【請求項4】 メソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物が表面積100 m²/g～500 m²/gであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のマイクロメソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ノニオン界面活性剤をテンプレートとして金属酸化物の細孔構造をゾルゲル法により自己組織化工程を経て調製し、該自己組織化された材料から水を用いて前記テンプレートを除去することにより平均細孔径が2以下1以上のミ

クローメソポーラス金属酸化物を製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

界面活性剤は、静電氣的力、水素結合、共有結合及びファンデルワールス相互作用等により、シリカを種々のメソポーラス構造を持つよう組織化することが知られていた。しかし、このような界面活性剤が鑄型となるメソポーラス構造のシリカの孔壁はアモルファスであり、安定性、特に湿熱安定性が良くないという問題があった。そのような中で、前記メソポーラス構造を作る方法を非ケイ素酸化物へ応用する試みがされ、一応の成功もあったことから、更に電子伝導特性及び磁気相互作用などの特性を利用する材料を製造する試みまで拡大している。前記材料を例示すると、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 HfO_2 、 SnO_2 等の酸化物並びに $\text{SiAlO}_{3.5}$ 、 $\text{Si}_2\text{AlO}_{5.5}$ 、 SiTiO_4 、 ZrTiO_4 、 Al_2TiO_5 及び ZrW_2O_8 等の混合酸化物を含む金属酸化物を挙げることができる。更に、前記材料により形成されるメソポーラスの壁は、シリカ系のアモルファスのものとは異なり、熱的に安定で規則性を持つ比較的大きな孔、例えば3nm～14nmまでを持つメソポーラス構造を持つ利用性の広い材料が得られたことの報告されている（NATURE, Vol.396,152-155 (1998) : 以下、文献A）。

【0003】

前記金属酸化物のメソポーラス構造を持つ材料は、本発明者等の検討したところによると、細孔壁はアモルファスマトリックスである。これに対して、本発明者らは、前記公知の金属酸化物から成るメソサイズの前記不都合を改善した、細孔壁を構成する金属酸化物を結晶性にしたメソポーラス構造を持つ材料を既に提案している（特開2001-354419：平成13年12月25日）。

【0004】

しかしながら、前記先行技術では、メソポーラスシリカ及びメソポーラス金属酸化物を合成する際、テンプレート法が利用される。テンプレート法において、テンプレートは、自己組織化によるメソポーラス構造および無機相のネットワーク形成の後、焼成及び酸処理等によって除去される。このような方法はコスト、

安全性、また、環境保全の面から評価すると不利であり、実際の産業化においては問題が多い。一方、メソポーラス金属酸化物は、触媒、センサー、半導体等の材料においての応用が期待されており、生産コストを下げることも非常に重要な課題である。また、ミクロポーラス材料の代表であるゼオライトの場合、1 nm以下の非常に小さい細孔を有しており、前記細孔より大きい分子、例えば芳香族化合物などの選択的反応や分離に応用するには限界がある。更に、現在までに報告されている合成されたメソポーラス材料になるとその細孔が逆に比較的大きすぎるため、2 nm近傍の大きさの分子の反応や分離を行おうとすると、分子形状認識能が現れにくいという不都合がある。

【0005】

特開平9-294931（公開平成9年11月18日）には、界面活性剤あるいは長鎖アルキル基を有する有機物の周囲を二酸化ケイ素あるいは遷移金属酸化物で包囲し、重合させた後、焼成または抽出して前記有機物を除去することにより調製された自律的調湿機能を有する多孔質材料が開示されている。【0007】には「均一な5 nm前後の細孔を得るために本発明では鋳型剤を用いている。鋳型として使用される界面活性剤は一般式として $RN^+(R^1)_3 \cdot X^-$ （R：アルキル基、 R^1 ：メチルあるいはエチル基、X：塩素、臭素などのハロゲン）や $R(OCH_2CH_2)_mOH$ （R：アルキル基）で示される。上記界面活性剤として具体的にはデシルトリメチルアンモニウム臭化物、ドデシルトリメチルアンモニウム臭化物、テトラデシルトリメチルアンモニウム臭化物、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム臭化物及びオクタデシルトリメチルアンモニウム塩化物、ポリ（オキシエチレン）デシルエーテル、ポリ（オキシエチレン）ヘキサデシルエーテルなどが挙げられる」ことが、【0009】には「本発明の自律的調湿機能を有する多孔質材料は、有機物の周囲を二酸化ケイ素、ケイ酸化合物あるいはバナジウム、タンゲステン、チタン、コバルト、ニッケル、銅、ジルコニウムなどの遷移金属酸化物で包囲し重合させた後に、焼成または抽出して有機物を除去することにより得られる」、こと、および【0009】には、更に、前記鋳型を除去するのに「乾燥終了後、有機物鋳型を除去するため200℃以下の温度でメタノール、エタノール、アセトン、トルエン、キシレン、ベンゼンなどの有

機溶媒で3時間以上抽出除去するかあるいは、空气中500～1000℃、保持時間4～10時間の加熱処理を行うこと」が説明されているが、焼成あるいは抽出して鑄型を除去することにより得られる細孔直径の平均値は2～6 nmの範囲のものである「[0009]」と記載している。

【0006】

以上の様な中で、前記芳香族系化合物等のサイズの有機分子に関して、それらの選択的反応や分離を行おうとすると、現状のポーラス材料では困難であり、実際に1 nm位の大きさの細孔を有する無機材料の合成が試みられている。しかし、この中間領域の細孔サイズの無機材料を合成するのは難しいという結果が多数報告されている(S.A Bagshaw and A.R. Haymann, Adv. Mater., 13 (2001)1011)。従って、1 nm程度の細孔構造を持つ金属酸化物材料を作ることができれば、非常に有意義である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、基本的には、前記環境保全の問題、およびコストの問題を改善すると共に、従来にない細孔構造および細孔内表面、特により小さな細孔径を持ったメソポーラス金属酸化物材料を製造する方法を提供することであり、更には、前記より小さな細孔のものを含めて、細孔の制御が容易な、目的に応じた細孔を持つメソポーラス金属酸化物材料を製造することができるメソポーラス金属酸化物材料を製造する方法を提供することである。

前記課題を解決すべく、自己組織化によるメソポーラス構造および無機相のネットワーク形成におけるメソポーラス金属酸化物前駆体の調製および／または前記前駆体のメソポーラス構造をより反映した細孔構造のメソポーラス金属酸化物材料を得る方法を検討する中で、前記前駆体を形成する段階において細孔の形成に重要な役割をした界面活性剤、特に水洗によって取り除くことができるノニオン界面活性剤を水洗によって取り除くことにより、前記前駆体の形成における細孔が反映されたメソポーラス金属酸化物が得られることを発見し前記課題を解決することができた。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、有機溶媒に高分子界面活性剤を溶解した溶液に、遷移金属酸化物の前駆体である遷移金属塩または／および金属アルコキシドを加え溶解させ、該遷移金属の塩または／および金属アルコキシドを加水分解、ポリマー化および自己組織化したゾル溶液とし、前記ゾル溶液から組織の安定化したゲルを得、前記安定化したゲルを室温の水またはアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属イオンを添加した水により前記高分子界面活性剤を取り除いて平均細孔が2 nm以下1 nm以上のミクロメソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物を製造する方法である。

【0009】

好ましくは、高分子界面活性剤がポリアルキレンオキサイドブロックコポリマー骨格を有するノニオン、例えばポリエチレンオキシド鎖 $(CH_2CH_2O)_m$ とポリプロピレンオキシド鎖 $[CH_2CH(CH_3)O]_n$ とから構成されるブロックコポリマーからなるノニオン（ここで、 m および n は10～70であり、該ポリマーの末端はH、アルコールやフェノールでエーテル化されている）であることを特徴とする前記ミクロメソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物を製造する方法であり、より好ましくは、安定化したゲルを得る工程が、ゾル溶液を酸素ガス存在中において35℃～60℃で熟成してゲル化したゲルを、更に酸素ガス存在中において60℃～140℃で12時間～48時間行う第2熟成を含むものであることを特徴とする前記各メソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物を製造する方法である。

【0010】

【本発明の実施の態様】

本発明をより詳細に説明する。

A. 本発明のメソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物を構成する金属は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ru、Cd、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Re からなる群から選択される1又は2種以上からなり、利用目的との関連で適宜選択される。例えば、本発明の製造方法によって得られる亜鉛酸化物、或いは、複合酸化物はエポキシ

ドの異性化反応に有用であることが予想でき、チタニア、またはバナジウム酸化物などは液相の部分酸化反応に用いた場合に有利であることが予想できる。無機組成に応じた特異な触媒特性や吸着特性、あるいは電気・磁気・光特性を示すことは、既に明らかにされているので、本発明のマイクロメソポーラス構造の製造において採用する材料の選択には、前記公知の技術を採用することができる。

【0011】

B. 本発明のメソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物の製造において、テンプレート材料としては、水または少量のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属イオンのような添加成分を加えた実質的に水により除去可能なものを用いることが重要である。

このことは、前記従来例で挙げた技術においては、有機物鑄型を除去するため300℃以上の温度で焼成除去などすることにより得られるメソポーラス構造は細孔直径の平均値が2～6 nmの範囲であることと対比すれば明らかである。

C. 本発明の更なる特徴は、前記水によりテンプレート材料を除去するだけで、換言すれば、焼成による細孔壁の結晶安定化をすることなく、細孔構造の安定性があるメソポーラス構造遷移金属酸化物を得ることができることである。

すなわち、前記テンプレート除去前のマイクロメソポーラス構造遷移金属酸化物前駆体の調製に、酸素ガス存在中において35℃～60℃で熟成してゲル化したゲルを、更に酸素ガス存在中において60℃～140℃で12時間～48時間行う第2熟成を行うという工夫をし、安定性がある細孔構造を持つメソポーラス構造遷移金属酸化物が得られるようにしたことである。

【0012】

D. 本発明においては、界面活性剤としては、公知の材料を1種類でも、あるいは2種類以上を組み合わせる用いることができる。反応系における界面活性剤、遷移金属の塩または／および金属アルコキシドと水との比は、規則的な細孔構造を形成させるのに重要なファクターである。また、この比の調整により、ヘキサゴナル構造、キュービック構造など、細孔の構造を調整することも可能である。

界面活性剤としては、ポリエチレンオキシド鎖 $(CH_2CH_2O)_m$ とポリプロ

ピレンオキシド鎖 $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n$ とから構成されるブロックコポリマー（オリゴマーを含む）からなるノニオン界面活性剤（ここで、 m および n は 10～70 であり、該ポリマーの末端は H、アルコールやフェノールでエーテル化されている）が好ましい。

E. 有機溶剤としては、アルコール類、例えばメタノール、ブタノール、プロパノール、ヘキサノールまたはこれらの 2 種以上の混合物が好ましい。

【0013】

【実施例】

得られたミクロメソポーラス酸化物の特性は以下の方法により測定された。

1, XRD (Rigaku 社製 RINT 2100、CuK α 線) 法: X線回折法: 低角度 (1～6°) ピークパターンによりメソ細孔の周期構造が観察される。

2, 窒素吸着等温線 (Coulter 社製 SA3100): 窒素吸着量 (Y軸/容積 (mL/g)) の急激に増加する相対圧 (P/P_0) (X軸) 領域と細孔径とが対応する。立ち上がりの程度は細孔容積と関連する。

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、この例示により本発明が限定的に解釈されるものではない。

【0014】

実施例 1

ポリエチレンオキシド鎖 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ とポリプロピレンオキシド鎖 $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_m$ とから構成される非イオン性界面活性剤 (m および n はそれぞれ 26 および 39 である。) をエタノールを溶媒とし、10 重量%の界面活性剤溶液にする。そこに、塩化ニオブを 10 g の界面活性剤あたりに 0.005～0.01 モルを加え、20～60 分間攪拌溶解する。その際、0.05 M のアルカリまたはアルカリ土類イオンを含む水 0.5～2 ミリリットル (mL) を加え、無機物の加水分解促進及び自己組織化の促進を行う。得られた、ソル溶液は空气中で 35～60℃ で 2 日から 10 日かけて熟成 (図 1 の A) を行いゲル化する (第 1 段階の熟成)。得られたゲルは、さらに構造を安定化させるため、60～100℃ の間で、図 1 に示すように 60℃ (B)、80℃ (C) および 100℃ (D) において、12～48 時間の第 2 段階の熟成を行い、その細孔壁構造の安定

化を行う。2段階熟成後のゲルを1グラムあたり0.1～1リットル(L)の水で洗浄、ろ過し、テンプレートである前記非イオン性界面活性剤を除去する。除去されたテンプレートの沈澱物は乾燥後、少なくとも一部を再利用した。テンプレートを除去した材料は空气中で数時間乾燥し目的のマイクロメソポーラスニオブ酸酸化物を得た。

【0015】

前記製造方法で得られたマイクロメソポーラスニオブ酸酸化物の特性を示す。
X線回折；図1のX線回折ピークにより、そのピーク角度に相当する細孔構造およびその周期構造が試料中にあることを確認できる。

2段階熟成により1.3° および2° 付近にピークが観察され、高い規則的な細孔構造が確認される。因みに2段階熟成をしなかったものをAとして示す。

前記で得られたマイクロメソポーラスニオブ酸酸化物は、X線回折パターンから、平均直径1.7nm（その分布は、1.7nm±0.07nm範囲に80%の細孔が集中していた。）および平均6nmの間隔で規則的に配列した構造を反映したものであった。因みに前記テンプレートを焼成により除去して得られたメソポーラスニオブ酸酸化物の細孔径は5nmであった。

【0016】

窒素ガス吸着； N_2 吸着等温線の立ち上がり特性から細孔の均一性、吸着量（BET表面積）から表面積、孔容積などが観察される。

図2に示される2段階熟成をすることにより得られた製品（100℃で2段階熟成した）の N_2 吸着等温線から、細孔の半径は1.7nmと小さく、立ち上がりから均一な細孔を持つ製品であることが理解された。また、表面積は、360m²/gの高表面積の材料であることが確認された。

因みに前記テンプレートを焼成により除去して得られたメソポーラスニオブ酸酸化物の表面積は210m²/gであった。

また、細孔の安定性については、焼成を経ないにも係わらず安定であった。二段階熟成を行なわなかったメソポーラスニオブ酸酸化物の前駆体を用いて得られたメソポーラスニオブ酸酸化物ではこのような安定性を有していなかったことから、本発明の2段階熟成は非常に意味があることが分かった。

【0017】

実施例 2

マイクロメソポーラス酸化マグネシウム-タンタルの製造

0.003モルの MgCl_2 と0.007モルの TaCl_5 を10重量%のP-123〔商品名、BASF社製： $(\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20})\text{H}$ 〕／プロパノール溶液に導入し、30分間反応後、2-10日40℃熟成、更に温度100℃で24時間2段熟成をした後、水洗浄することによりテンプレート除去して、平均細孔径が2nmであり、BET比表面積が $210\text{m}^2/\text{g}$ であるマイクロメソポーラス酸化マグネシウム-タンタルを得た。

これのX線回折を図3に、そして N_2 吸着等温線を図4にそれぞれ示す。図4においてAが本発明の製造方法によるマイクロメソポーラス酸化マグネシウム-タンタルである。Bは焼成によりテンプレート除去して得られたメソポーラス酸化マグネシウム-タンタルであり、この方法により得られたメソポーラス酸化マグネシウム-タンタルの平均細孔径は6nmであり、BET比表面積は $114\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0018】

実施例 3

マイクロメソポーラス酸化タンタル

0.007モルの TaCl_5 を10重量%のP-123〔商品名、BASF社製： $(\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20})\text{H}$ 〕／プロパノール溶液に導入し、30分間反応後、40℃で1週間熟成。更に、100℃で1日2段熟成後、室温の1Lの水洗浄によるテンプレート除去することによりマイクロメソポーラス酸化タンタルを得た。

得られたマイクロメソポーラス酸化タンタルの平均細孔は1nmであり、表面積(BET比表面積)は $120\text{m}^2/\text{g}$ であった。因みに、焼成によってテンプレート除去したメソポーラス酸化タンタルの平均細孔は3nmであった。

図5に得られたマイクロメソポーラス酸化タンタルの N_2 吸着等温線を示す。

【0019】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明のメソポーラス構造の遷移金属酸化物の製造方法により、水という非常に経済的で、環境に優しいテンプレート除去手段を用いて、従来技術では得られない1 nm近傍の細孔と、安定な細孔壁を有するマイクロメソポーラス構造の遷移金属酸化物が得られる、という優れた効果がもたらされる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られたマイクロメソポーラスニオブ酸化物のX線回折パターン

【図2】 実施例1で得られたマイクロメソポーラスニオブ酸化物の N_2 吸着等温線

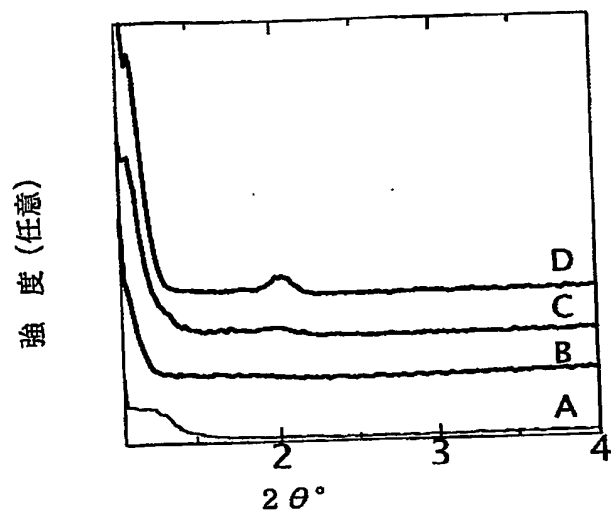
【図3】 実施例2で得られたマイクロメソポーラスの酸化マグネシウム-タンタルのX線回折パターン

【図4】 実施例2で得られたマイクロメソポーラスの酸化マグネシウム-タンタルの N_2 吸着等温線

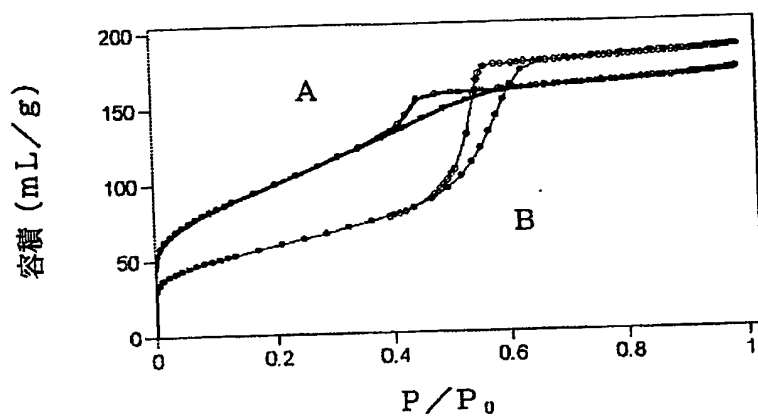
【図5】 実施例3で得られたマイクロメソポーラスの酸化タンタルの N_2 吸着等温線

【書類名】 図面

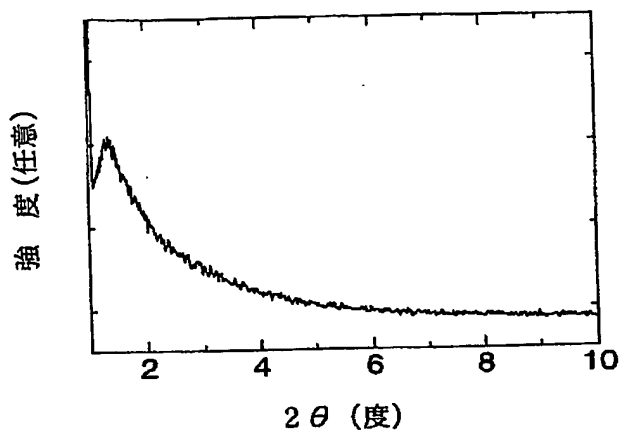
【図 1】



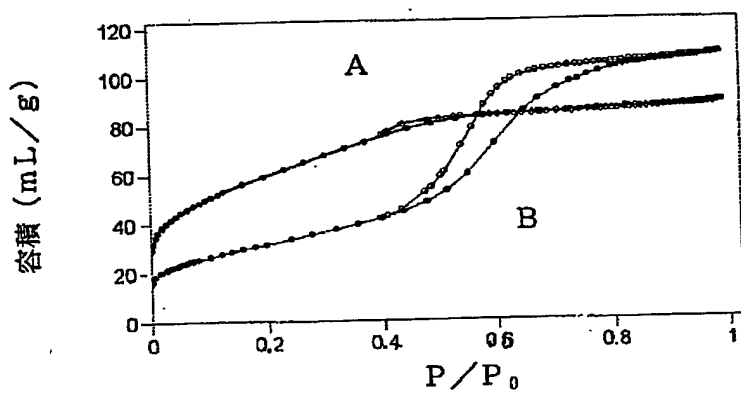
【図 2】



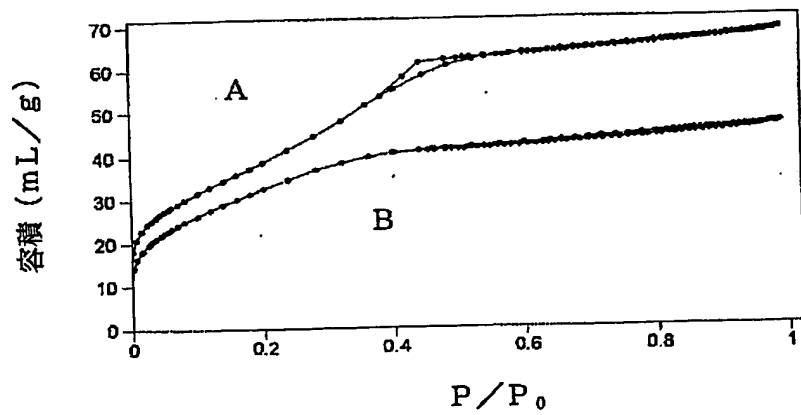
【図3】



【図4】



【図5】



特 2002-085737

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 1 nm～2 nm近傍の細孔と、安定な細孔壁を有するメソポーラス構造の遷移金属酸化物を経済的、環境負荷の小さい手段により製造する方法の提供

【解決手段】 有機溶媒に高分子界面活性剤を溶解した溶液に、遷移金属酸化物の前駆体である遷移金属塩または／および金属アルコキシドを加え溶解させ、該遷移金属の塩または／および金属アルコキシドを加水分解、ポリマー化および自己組織化したゾル溶液とし、前記ゾル溶液から組織の安定化したゲルを得、前記安定化したゲルを室温の水またはアルカリ金属またはアルカリ土類金属イオンを添加した水により前記高分子界面活性剤をとり除いて平均細孔が2 nm以下1 nm以上のミクロメソポーラス構造を持つ遷移金属酸化物を製造する方法。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号

特願 2002-085737

受付番号

50200423958

書類名

特許願

担当官

笹川 友子

9482

作成日

平成14年 5月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年 3月26日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[396020800]

- | | |
|----------|-----------------|
| 1. 変更年月日 | 1998年 2月24日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 |
| 氏 名 | 科学技術振興事業団 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.